



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63167366 A**(43) Date of publication of application: **11 . 07 . 88**

(51) Int. Cl.

G03F 7/00
G03D 3/06

(21) Application number: **61314595**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(22) Date of filing: **27 . 12 . 86**

(72) Inventor: **OBA HISAO**
KUNICHIKA KENJI

(54) **REPLENISHING METHOD DEVELOPING
 REPLENISHER IN AUTOMATIC DEVELOPING
 MACHINE**

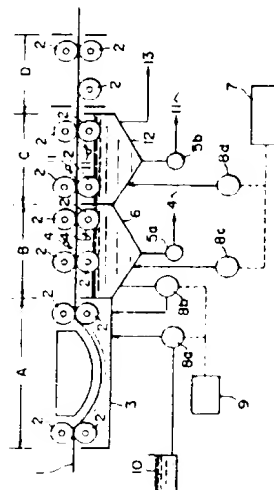
possible, the processing volume of drained water can be reduced, and the processing cost can be also reduced.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To omit the necessity of draining of washing water and to reduce the generation environmental pollution by using a part of washing water used in a washing process as a diluting water of a developing replenisher.

CONSTITUTION: In a processing method for developing, washing and desensitizing processing a photosensitive lithographic plate (PS) exposed at its image by using an automatic developing machine connected to a developing replenisher replenishing device, at least a part of the washing water used in the washing process is used as the diluting water of the developing replenisher. Preferably, water is newly replenished to the washing process circulating the washing water continuously after development in according with the processing quantity of the PS plate and at least a part of the washing water flowing out at the time of replenishment is used as the diluting water of the developing replenisher. Consequently, the washing water containing toxic substances does not flow out, the generation of environmental pollution can be suppressed as low as



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-13740

(24) (44)公告日 平成7年(1995)2月15日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/30	5 0 1	7124-2H		
G 0 3 D 3/06		Z 9219-2H		

発明の数1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願昭61-314595

(22)出願日 昭和61年(1986)12月27日

(65)公開番号 特開昭63-167366

(43)公開日 昭和63年(1988)7月11日

審判番号 平5-22563

(71)出願人 999999999

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 大場 久男

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72)発明者 国近 健二

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外4名)

審判の合議体

審判長 松本 恒

審判官 池田 裕一

審判官 高橋 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 自動現像機の現像補充液補充方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】画像露光された感光性平版印刷版を、現像補充液補充装置が接続された自動現像機を用いて、繰り返し使用される現像液で現像し、繰り返し循環使用される水洗水で水洗し、次いでリンス又は不感脂化处理する方法において、該感光性平版印刷版の処理量に応じて該水洗水に水を補充し、かつ該水洗水の少なくとも1部を、該現像液の疲労に応じて、自動的に補充される現像補充液の希釈水として用いることを特徴とする自動現像機の現像補充液補充方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、自動現像装置を用いて繰り返し使用される現像液で感光性平版印刷版を多数枚現像する場合の現像補充液の自動的な補充方法に関するものであり、更に詳しく

2

くは、自動現像機において感光性平版印刷版を多数枚処理することによっておこる現像工程に引き続く水洗工程の処理において、前記感光性平版印刷版の処理量に応じて新たに水を補充し、かつその際に流出する水洗水の少なくとも1部を、繰り返し使用による現像液の劣化を補償するために添加される現像補充液の希釈水として用いて処理廃水を減少することを可能にする現像補充液自動的補充方法に関するものである。

〔従来の技術〕

10 近年、感光性平版印刷版(Pre-Sensitized Plateと呼ばれ、以下PS版と記す。)は、その安定性、製版処理の容易さ更に再現性の高さから優れた版材として利用されている。

従来、PS版から印刷用原版を得るには、PS版を現像露光し、次いで繰り返し使用される現像液で現像し、多量の

流水で水洗したのち、場合により界面活性剤等を含むリンス液で処理しかつ版面保護剤で処理（いわゆるガム引き）する方法が一般に知られている。しかしながら、水洗水を多量に使用することはコスト高となるのみならず、このような水洗水は現像液組成物およびPS版より溶出する合成樹脂等の有害成分を含むため、水洗により環境汚染が強く懸念される等の多くの問題点を含んでいる。

このため、上記問題点を解決する方法として特開昭55-25027号公報に記載されているように、現像後の水洗水を繰り返し循環使用する一方、現像液を新鮮な現像液と全部交換する場合に新たに調製される現像液の希釈水として、上記繰り返し循環使用された水洗水を使用する方法が提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記の方法におけるように、水洗水として循環水を使用して水洗を行なうような場合においては、PS版の処理枚数の増加とともに現像液の持ち込みにより水洗水のpHが上昇し、この水洗水が持ち込まれるリンス液およびガム液は徐々に疲労してくる。ここで使用する疲労という用語は現像液中の現像液成分、溶解樹脂成分、大気成分、現像補充液、消泡剤または疲労現像液等が処理されるPS版によって持ち込まれ、混入してくるため処理能力が低下してくることを示している。リンス液やガム液の疲労がある限界を超えると、印刷時に汚れを生じたり、画線部のインキ着肉不良という予期せぬ障害を起こす場合がある。このような汚れを生じた場合には、通常印刷を中断し、その程度によりリン酸や弗化水素酸等を含有する処理液で版面を処理するか、新たに別のPS版から製版しなおす必要も生じてくる。インキ着肉不良が発生する場合も、やはり印刷を中断してその程度に応じて水洗を行ったり、再現像と水洗を行なうことにより回復させることもできるが、回復が不可能な場合もある。

以上の如く、水洗水を循環して繰り返し使用する方法では、水洗水を連続して長期にわたり使用することは不可能であった。

従って、本発明の目的は水洗水の排水の必要のない、公害発生を極力おさえた自動現像機の現像補充液の自動的補充方法を提供することにある。

また、本発明の別の目的は処理コストを低減できる自動現像機の現像補充液の自動的補充方法を提供することにある。

更に、本発明の別の目的は、現像後の処理工程、すなわち、リンス工程およびガム引き工程にそれぞれ使用する処理液の劣化をおさえ、長寿命化をはかり、それにより長期間安定した処理を行なうことのできる自動現像機の現像補充液の自動的補充方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の上記目的は、画像露光された感光性平版印刷版

を、現像補充液補充装置が接続された自動現像機を用いて、繰り返し使用される現像液で現像し、繰り返し循環使用される水洗水で水洗し、次いでリンス又は不感脂化処理する処理方法において、該感光性平版印刷版の処理量に応じて該水洗水に水を補充し、かつ該水洗水の少なくとも1部を、該現像液の疲労に応じて自動的に補充される現像補充液の希釈水として用いることにより達成される。

本発明の好ましい実施態様は、現像後に行なう連続的に水洗水を循環して使用する水洗工程に、前記PS版の処理量に応じて新たに水を補充し、かつその際にオーバーフローにより流出する水洗水の少なくとも1部を、現像液の疲労に応じて自動的に補充される現像補充液の希釈水として用いることを特徴としている。

本発明を更に有効に実施するため、リンス液およびガム液も水洗水と同様にPS版の処理量に応じて新しく調製した処理液を補充更新することが好ましい。

本発明に用いる自動現像機としては、感光性平版印刷版を搬送させて処理する方式のもので、繰り返し使用される現像液で現像する現像ゾーンと、繰り返し循環使用される水洗水で水洗する水洗ゾーンと、リンスゾーン及び／又はガム塗布ゾーンと、乾燥ゾーンとを有するものが好ましく用いられるが、繰り返し使用される現像液で現像する現像ゾーンと繰り返し循環使用される水洗水で水洗する水洗ゾーンとを有する、その他の従来公知の自動現像機にも適用可能である。

本発明に使用する水洗水は、連続的に循環させて使用するためその全量またはほとんどの量が少なくとも一度は以前の水洗に使用された水である。このため、前述のように現像液等の持ち込みによりpHの上昇および汚染等の不都合が生じるが、これを防止するため、新たな水を補充する。この補充量は、処理したPS版の量、特にその面積に依存して決定され、PS版面積1㎡に対し、3～300ccであることが好ましく、より好ましくは10～100ccである。またこの補充は処理されるPS版の面積検出信号により行なうこともできるし、当然計算による補充量の決定に基く補充も可能である。また、上記のような水洗方法としては、PS版を水洗槽に浸漬する方法、多数のノズルから水洗水を噴射する方法、更にローラーで塗布洗浄する方法等の方法が可能であるが、現像されたPS版に残留付着している現像液等を除去することが目的であるため、多数のノズルから噴射する方法のごとき水洗水の流速を高めた状態で水洗を行なうことが好ましい。この水洗水の流量はノズルの数、PS版の現像状態により適宜決められる。一度使用した水洗水は水洗槽に戻され再び通常公知の循環ポンプ等により循環させられ、くり返し水洗に供される。このような水洗は実質的に分離された2つ以上の槽にて連続して、多段階で行なうことも可能である。更に循環水を従来公知の固体状物濾過装置や荷電物質を分別する装置により浄化する方法を用いることも

可能である。

更に上記新しい水性水の補充により生じたオーバーフローにより流出する水性水は、繰り返し使用による現像液の疲労に応じて現像補充液の補充を行なう際の、現像補充液の稀釈水として使用する。このような水洗水廃液の稀釈水としての添加は現像液の液疲労に応じて、現像補充液に対して予め設定された比率で行われる。オーバーフロー廃液は別のタンクに保存しておいてもよいし、直接循環ポンプ等で現像補充液中に加えてもよい。上記現像液の疲労には通常、PS版処理を繰り返すことによる処理疲労劣化と、経時により現像能力が低下する経時劣化とあるが、このような処理疲労劣化および経時疲労劣化に対する補充はそれぞれ、別々に行なっても良いし同時に行なっても良い。さらに、PS版の処理量とともに補充する方法また、現像工程におけるPS版の非画線部の感光層の溶出度合、または液の物性値を測定し、その信号により現像補充液補充を行なう方法その他様々な方法が可能である。

このようなPS版の処理に用いられる現像液は、PS版に用いる感光性組成物の種類等により種々変化するが、好ましくはアルカリ剤及び有機溶媒の少なくとも一つを含むものである。

アルカリ剤としてはケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウムなどのような無機アルカリ剤、モノー、ジー、またはトリエタノールアミン、モノー、ジー、またはトリメチルアミン、モノー、ジー、またはトリエチルアミン、モノー、またはジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノー、ジー、またはトリエチルアミン、エチレンジイミン、エチレンジイミン等の有機アミン化合物が挙げられる。

上記のような現像液を繰り返し使用して画像露光されたPS版を現像する方法としては従来公知の種々の方法が可能である。具体的には画像露光されたPS版を現像液中に浸漬する方法、当該PS版の感光層に対して多数のノズルから現像液を噴出する方法、当該PS版の感光層の表面に現像液をローラー塗布する方法などが挙げられる。またこのようにしてPS版の感光層に現像液を施した後、感光層の表面をブラシなどで軽く擦ることもできる。現像条件については、前記現像方法に応じて適宜選ぶことができる。一例を示すと、例えば浸漬による現像方法では約10~35℃の現像液に約20~80秒間浸漬させる方法が選ばれる。

上記のように、PS版を画像露光および現像した後水洗して得られた平版印刷版は界面活性剤を含むリンス液また

はガム液で処理される。このようなリンス液に含まれる界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、しよ糖脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、 N,N -ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノオキシドなどの非イオン性界面活性剤、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、*N*-メチル-*N*-オレイルタウリンナトリウム類、*N*-アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ひまし油、硫酸化牛脚油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルりん酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルりん酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルりん酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類などのアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体などのカチオン性界面活性剤、カルボキシペタイン類、アミノカルボン酸類、スルホペタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類などの両性界面活性剤があげられる。以上挙げた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンなどのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含され、以下の説明においても同様である。

上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせ使用することができ、水溶液中に約0.01重量%から約10重量%、より好ましくは0.1重量%から1重量%の範囲で使用される。

本発明におけるリンス液すなわち界面活性剤を含む水溶液のpHは1~12が好ましい。このpHに該水溶液を調整するために、酸および緩衝剤としての水溶性塩のいずれかまたは両方を含有させておくことが好ましい。これにより、平版印刷版に該水溶液を施した場合に、版上に残留する現像液成分が中和され、非画像部がより親水性となる。緩衝剤の詳細は、例えば「化学便覧基礎編II」日本化学会編、昭和47年2月20日第5刷、丸善株式会社発行、1312~1320頁に記載されており、これらはそのまま適用することができる。好適な酸と水溶性塩としては、モリブデン酸、硼酸、硝酸、硫酸、磷酸、ポリ磷酸などの無機酸、酢酸、修酸、酒石酸、安息香酸、こはく酸、くえん酸、りんご酸、乳酸、p-トルエンスルホン酸などの水溶性有機酸等の酸とその塩があげられる。より好ましい塩は水溶性アルカリ金属塩およびアンモニウム塩で、特に好ましいものはモリブデン酸アンモニウムなどのモリブデン酸塩、磷酸ナトリウムなどの磷酸塩、テトラポリ磷酸カリウム、トリメタ磷酸ナトリウムなどのポリ磷酸塩、修酸ナトリウムなどの修酸塩、酒石酸カリウムなどの酒石酸塩、こはく酸ナトリウムなどのこはく酸塩、くえん酸アンモニウムなどのくえん酸塩である。かかる酸と水溶性塩はそれぞれ単独または二種以上組み合わせて使用することができる。

該界面活性剤を含む水溶液のより好ましいpHは2~8である。最も好ましいpHは2.5~6.5であり、この場合に平版印刷版の非画像部の不感脂化性能がより高いものとなる。また本発明による製版方法では該水溶液中に現像液成分が持ち込まれるので、これを中和するために、予定されたPS版の処理面積に応じた量の塩および、または酸をあらかじめ含有させておくことが好ましい。該水溶液中に含有させる酸と塩の添加量は特に限定されないが、該水溶液の総重量に対し酸と塩の総量で約10重量%以下であることが好ましい。より好ましくは0.01~6重量%の範囲で使用される。

本発明における界面活性剤を含む水溶液には更にスルビン酸、p-オキシ安息香酸エチルなどの防腐剤、防黴剤、没食子酸プロピル、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどの酸化防止剤を含有させておくことができる。これらの保存料としての防腐剤、防黴剤、酸化防止剤は少量添加することにより、該水溶液の保存による変質等を防止することができるが、好ましい添加料は0.001~5重量%である。

本発明における界面活性剤を含む水溶液には、親油性物質を含有させておくことが好ましい。これにより、平版印刷版の画像部がより高い感脂性を示すようになり、現

像インキ盛りが容易になるばかりでなく、該水溶液による処理の後、版面保護剤処理を行なう場合は、画像部の感脂性の低下を強く抑えることができる。好ましい親油性物質には、例えばオレイン酸、ラウリン酸、吉草酸、ノニル酸、カプリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸などのような炭素数が5~25の有機カルボン酸、ひまし油などが含まれる。これらの親油性物質は単独もしくは2以上組み合わせて使用することができる。本発明における界面活性剤を含有する水溶液中に含ませる親油性物質は、その総重量に対して0.005重量%から約10重量%、より好ましくは0.05~5重量%の範囲である。

本発明において、現像および水洗された後の平版印刷版版面上の現像液および水洗水の量はできるだけ少なくなるようスキージされる方が好ましい。これは平版印刷版上の現像液量が少なくなるようスキージされることにより、水洗水の現像液による汚染が、同じく版上の水洗水量が少なくなるようスキージされることにより界面活性剤を含む水溶液の水洗水による汚染が極力阻止され、水洗水および界面活性剤を含む水溶液による処理能力が増大するからである。従って、スキージされた後の平版印刷版上の好ましい現像液および水洗水の残留量は60ml/m²以下が好ましく、より好ましくは30ml/m²以下である。最も好ましくは15ml/m²以下である。

界面活性剤を含む水溶液による処理方法は、水洗の方法と同様に含浸する方法、ローラーで塗布する方法、多数のノズルから噴出して平版印刷版あるいはローラーに吹きつける方法等種々可能であるが、該界面活性剤を含む水溶液をくり返し使用することにより、製版処理するPS版当りの該界面活性剤を含む水溶液の使用量を大きく減少することが可能となる。

リンス液の補充は水洗水の補充と同様にPS版の処理量、好ましくは処理面積に応じて行なわれ、PS版1m²に対して好ましくは1~400ccの範囲で行なわれる。

またガム液は高分子化合物、親油性物質、界面活性剤および水を含んでいる。

天然高分子には、かんしょデンプン、ばれいしょデンプン、タピオカデンプン、小麦デンプン及びコーンスターチ等のデンプン類、カラジナン、ラミナラン、海ソウマンナン、ふのり、アイリッシュモス、寒天及びアルギン酸ナトリウム等の藻類から得られるもの、トロロアオイ、マンナン、クインシード、ペクチン、トラガカントガム、カラヤガム、キサンチンガム、グアーベングラム、ローカストベングラム、アラビアガム、キャロブガム及びベンゾインガム等の植物性粘質物、デキストラン、グルカン及びレバンなどのホモ多糖並びにサクシノグルカン及びザンタンガムなどのヘテロ多糖等の微生物粘質物、にかわ、ゼラチン、カゼイン及びコラーゲン等のタンパク質などが挙げられる。半天然物(半合成品)にはアルギン酸プロピレングリコールエステルその他、ビスコース、メチルセルロース、エチルセルロース、メチル

エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース及びヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート等の繊維素誘導体並びに加工でんぷん等があげられる。加工デンプンには白色デキストリン、黄色デキストリン及びブリティッシュガムなどの焙焼でんぷん、酵素デキストリン及びシャーディンガーデキストリンなどの酵素変性デキストリン、可溶化でんぷんのような酸分解でんぷん、ジアルデヒドスターチのような酸化でんぷん、変性アルファー化でんぷん及び無変性アルファー化でんぷん等のアルファー化でんぷん、りん酸でんぷん、脂肪でんぷん、硫酸でんぷん、硝酸でんぷん、キサントゲン酸でんぷん及びカルバミン酸でんぷんなどのエステル化でんぷん、カルボキシアルキルでんぷん、ホドロキシアルキルでんぷん、スルフォアルキルでんぷん、シアノエチルでんぷん、アリルでんぷん、ベンジルでんぷん、カルバミルエチルでんぷん及びジアルキルアミノでんぷんなどのエーテル化でんぷん、メチロール架橋でんぷん、ヒドロキシアルキル架橋でんぷん、りん酸架橋でんぷん及びジカルボン酸架橋でんぷんなどの架橋でんぷん、でんぷんポリアクリルアミド共重合体、でんぷんポリアクリル酸共重合体、でんぷんポリ酢酸ビニル共重合体、でんぷんポリアクリルニトリル共重合体、カチオン性でんぷんポリアクリル酸エステル共重合体、カチオン性でんぷんビニルポリマー共重合体、でんぷんポリスチレンマレイン酸共重合体及びでんぷんポリエチレンオキシド共重合体などのでんぷんグラフト共重合体などがあげられる。合成品にはポリビニルアルコールの他部分アセタール化ポリビニルアルコール、アリル変性ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル及びポリビニルイソブチルエーテルなどの変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸エステル部分けん化物、ポリアクリル酸エステル共重合体部分けん化物、ポリメタアクリル酸塩及びポリメタクリルアミドなどのポリアクリル酸誘導体およびポリメタクリル酸誘導体、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドンとビニルアセテートの共重合物、カルボキシビニルポリマー、スチロールマレイン酸共重合物、スチロールクロトン酸共重合物などがあげられる。これらの内、藻類から得られるもの、植物性粘質物、繊維素誘導体、加工デンプン、アルギン酸プロピレングリコールエステル及び合成品は印刷版上の皮膜形成性が良好なため好ましく用いられる。親油性物質としては、可塑剤、脂肪酸、脂肪油、一価アルコール、ワックスの他に平版印刷用インクのベヒクルとして使用される親油性樹脂がある。好ましい親油性樹脂としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールホルムアルデヒド樹脂、メプチルフェノール

ホルムアルデヒド樹脂などのノボラック型フェノール樹脂、フェノールとキシレンとをホルムアルデヒドで縮合させたキシレン樹脂、フェノールとメチレンとをホルムアルデヒドで縮合させた樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ブロム化ポリヒドロキシスチレン、カシュー樹脂、スチレンと無水マレイン酸の共重合体の部分エステル化物、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ロジン、水添ロジン及びロジンエステルなどの変性ロジン、ギルソナイトなどの石油樹脂を挙げることができる。

好ましい可塑剤には例えばジブチルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸ジエステル類、例えばジオクチルアゼレート、ジオクチルアジベート、ジブチルグリコールアジベート、ジブチルセバケート、ジ-(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルセバケートなどの脂肪族二塩基酸エステル類、例えばエポキシイ化大豆油などのエポキシ化トリグリセライド類、例えばトリクレジルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリスクロルエチルフォスフェートなどの磷酸エステル類、例えば安息香酸ベンジルなどの安息香酸エステル類が含まれる。好ましい脂肪酸には、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、バルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ペヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、イソ吉草酸等の飽和脂肪酸とアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、エステアロール酸、イワシ酸、タリリン酸、リカン酸等の不飽和脂肪酸がある。一価アルコールは、脂肪族飽和一価アルコール、脂肪族不飽和一価アルコール、芳香族アルコール、脂環式アルコール、複素環式アルコール等に分類される。また一価アルコールには置換基を有していてもよく、該置換基としては、クロル、ブロムの如きハロゲン原子、メトキシ、プロボキシの如きアルコキシ基、フェノキシの如きアリールオキシ基等が挙げられる。

本発明に用いるガム液は、含有させる界面活性剤、親油性物質等、適宜選択することによってエマルジョン型ガム液、サスペンション型ガム液、非エマルジョン型非サスペンション型ガム液等、いかようにも製造可能であるが、エマルジョン型ガム液およびサスペンション型ガム液は平版印刷版の画像部の感脂性の低下を防止する性能が高いため好ましく用いられる。さらにエマルジョン型ガム液は本発明による製版方法において、懸濁物の発生が

強くおさえられ、不溶物の発生が少ないので好ましい。ガム液による処理する方法は、洗浄方法と同様に浸漬する方法、ローラーで塗布する方法、多数のノズルから噴出してPS版あるいはローラーに噴きつける方法等種々可能であるが、該ガム液をくり返し使用することにより、製版処理するPS版当りのガム液の使用量を大きく減少することが可能となる。版面保護剤を平版印刷版上へ供給する処理方法における使用量は、0.1ℓ/分以上40ℓ/分以下が好ましい。さらに好ましくは3~20ℓ/分である。また、多数のノズルから噴出する方法のごとき平版印刷版上での攪拌を高めた状態で処理する方法は、平版印刷版上に残留付着しているものをガム液により洗浄できる点、しかも、ガム液の均一化が計れるため、さらに好ましい。

ガム液の補充はリンス液の補充と同様にPS版の処理量、好ましくは処理面積に応じて行なわれPS版1㎡に対して1~400ccの範囲で行なわれる。

支持体の親水性表面の上に設けられる感光性組成物にはジアゾ化合物を含む感光性組成物、英国特許第1,235,281号および同第1,495,861号各明細書に記載されているようなアジド化合物を含む感光性組成物、米国特許第3,860,426号明細書に記載されているような光架橋性フोटポリマーを含む感光性組成物、米国特許第4,072,528号および同第4,072,527号各明細書に記載されているような光重合型フोटポリマーを含む感光性組成物、特開昭56-19063号および同56-29250号明細書に記載されているような光導電性組成物、特開昭52-62501号および同56-111852号各明細書に記載されているようなハロゲン化銀乳剤組成物などがあげられる。

これらの感光性組成物の中で、ジアゾ化合物を含む感光性組成物は感光層の保存性、現像ラチチウドなどの現像性能、画質などの画像性能、インキ着肉性、感脂性、耐摩耗性などの印刷性能、適用する現像液の低公害性等、総合的にすぐれているため好ましく用いられる。

ジアゾ化合物を含む感光性組成物は、ネガ型とポジ型に分けられる。

ジアゾ化合物を含むネガ型感光性組成物は、感光性ジアゾ化合物及び好ましくは高分子化合物を含有するもので、感光性ジアゾ化合物としては従来知られたものを使用できるが、好ましいものとしては有機溶媒可溶のジアゾ樹脂の塩、たとえばp-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドの縮合物とヘキサフルオロリン酸塩との塩、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸塩との塩などが挙げられる。

高分子化合物としては、たとえばアクリル酸またはメタアクリル酸共重合体、クロトン酸共重合体、イタコン酸共重合体、マレイン酸共重合体、側鎖にカルボキシル基を有するセルロース誘導体、側鎖にカルボキシ基を有するポリビニルアルコール誘導体、側鎖にカルボキシル基

を有するヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレート共重合体、カルボキシル基を有する不飽和ポリエステル樹脂などが好ましく用いられる。

ポジ型感光性組成物に用いられるジアゾ化合物としては従来知られたものを使用できるが代表的なものとしてはo-キノンジアジド類が挙げられ、好ましくはo-ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。o-ナフトキノンジアジド化合物の内でも、特に種々のヒドロキシ化合物のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルまたはo-ナフトキノンジアジドカルボン酸エステル、および芳香族アミノ化合物のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミドまたはo-ナフトキノンジアジドカルボン酸アミドが好適である。好ましいヒドロキシ化合物としてはフェノール類とカルボニル基含有化合物との縮合樹脂が挙げられる。該フェノール類としてはフェノール、クレゾール、レゾルシン及びピロガロール等が挙げられ、該カルボニル基含有化合物としてはホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド及びアセトン等が挙げられる。好ましいヒドロキシ化合物としては、フェノール・ホルムアルデ樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、ピロガロール・アセトン樹脂、レゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂が挙げられる。

o-キノンジアジド化合物の代表的な具体例としては、ベンゾキノナー(1,2)-ジアジドスルホン酸またはナフトキノナー(1,2)-ジアジドスルホン酸とフェノール・ホルムアルデヒド樹脂またはクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、特開昭56-1044号公報に記載されているナフトキノナー(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸とレゾルシン-ベンズアルデヒド樹脂とのエステル、米国特許第3,635,709号明細書に記載されているナフトキノナー(1,2)-ジアジドスルホン酸とピロガロール・アセトン樹脂とのエステル、特開昭55-76346号公報に記載されているナフトキノナー(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸とレゾルシン-ピロガロール-アセトン共重合体とのエステルが挙げられる。その他有用なo-キノンジアジド化合物としては、特開昭50-117503号公報に記載されている末端にヒドロキシル基を有するポリエステルにo-ナフトキノンジアジドスルホンクロライドをエステル化反応させたもの、特開昭50-113305号公報に記載されているようなp-ヒドロキシルチレンのホモポリマーまたは他の共重合し得るモノマーとの共重合体にo-ナフトキノンジアジドスルホンクロライドをエステル化反応させたもの、特開昭54-29922号公報に記載されているビスフェノール・ホルムアルデヒド樹脂とo-キノンジアジドスルホン酸とのエステル、米国特許第3,859,099号明細書に記載されているアルキルアクリレート、アクリロイルオキシアルキルカルボネート及びヒドロキシアルキルアクリレートの共重合体とo-キノンジアジドスルホンクロライドとの縮合物、特公昭49-17481号公報記載の

スチレンとフェノール誘導体との共重合生成物と α -キノンジアジドスルホン酸との反応生成物、米国特許第3,759,711号明細書に記載されているような p -アミノスチレンと他の共重合しうるモノマーとの共重合体と α -ナフトキノンジアジドスルホン酸または、 α -ナフトキノンジアジドカルボン酸とのアミド、及びそのほかにポリヒドロキシベンゾフェノンと α -ナフトキノンジアジドスルホンクロライドとのエステル化合物等が挙げられる。

これらの α -キノンジアジド化合物は単独で使用する10ことができるが、アルカリ可溶性樹脂と混合し、この混合物を感光層として設ける方が好ましい。好適なアルカリ可溶性樹脂には、ノボラック型フェノール樹脂が含まれ、具体的にはフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号公報に記載されているようなフェノール・クレゾールホルムアルデヒド共重合縮合体樹脂などが含まれる。さらに、特開昭50-125806号公報に記載されている様に、上記のようなフェノール樹脂と共に m -ブチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂のような炭素数3〜8のアルキル基で置換されたフェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物とを併用すると、より一層好ましい。 α -キノンジアジド化合物の含有量は感光性組成物全固形分に対し、5〜80重量%が好ましく、特に好ましくは10〜50重量%である。アルカリ可溶性樹脂の含有量は感光性組成物の全固形分に対し30〜90重量%が好ましく、特に好ましくは50〜85重量%である。

感光性組成物層は多層に分けて設けることもでき、また、必要に応じてさらに染料、可塑剤、プリントアウト性能を与える成分などの添加剤を加えることもできる。支持体上に設けられる上記感光性組成物の塗布量は0.1〜7 q/m^2 が好ましく、より好ましくは0.5〜4 q/m^2 である。

かくして得られるPS版は透明原画を通してカーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライドランプ、タングステンランプ、キセノンランプ等の活性光線の豊富な光源により露光され、次いで現像される。

上記のように本発明の現像補充液補充方法は循環使用する水洗水に新しい水を補充する際オーバーフローする水洗水を現像補充液の稀釈水として使用することを特徴としているが、このように水洗水廃水を再利用することによって有害な物質の環境中への排出を極力抑制することができる。更にこのような方法によれば、PS版の処理量に応じて新たに水を補充することにより水洗水を循環使用することが可能となり、大量の水を使用する必要がなく、更に、排水処理量を低減し、処理コストを低減できる。更に、このようにして水洗水の劣化を抑えることができるため引続くリンス工程およびガム引き工程にそれぞれ使用する処理液の劣化を防ぎ、長寿命化をはかりそれにより長期に安定した処理を行なうことができる。ま

た、リンス液、ガム液を新たに液で補充することは、更にこの安定化を促進する効果を有する。

また、このようなリンス液、ガム液の長寿命化が達成されるため、PS版の印刷時に汚れや画線部のインキ着肉不良等の不都合を生じることなく安定した処理を行なうことができる。

本発明の方法を実施するための自動現像機の好ましい具体例を第1図に示す。これは、現像ゾーンA、水洗ゾーンB、リンスまたはガムゾーンCおよび乾燥ゾーンDより成る自動現像機であり、PS版1は搬送ローラー2より現像液槽3に導かれ現像された後、水洗ゾーンBに導かれ、水洗水槽6から循環ポンプ5aにより循環され水洗水噴射装置4より噴射される水により水洗される。この水洗水は再び水洗水槽に戻され循環使用される。PS版処理面積検出信号7に従って作動するポンプ8cにより水洗水の補充が行なわれると、オーバーフロー排水が流出する。PS版の処理による現像液疲労検出信号9に従ってポンプ8aにより現像補充液槽10から現像補充液が、また水洗水オーバーフロー液が所定の比率で現像液槽3にポンプ8bにより補充される。水洗されたPS版は更にリンスまたはガムゾーンCに導かれる。リンス(ガム)液がポンプ5bによりリンス(ガム)液槽12からリンス(ガム)液噴射装置11に導かれ、噴射されて、PS版が処理される。このリンス(ガム)液も水洗水同様にPS版処理面積検出信号7により作動するポンプ8dにより補充されオーバーフロー液13が排出される。リンス(ガム引き)されたPS版は最後に乾燥ゾーンDに導入され乾燥される。

【実施例】

以下、実施例により本発明の自動現像機の現像補充液補充方法をより具体的に説明する。しかし、本発明は以下の具体例により何等制限されるものではない。

実施例1

砂目立て処理した1S材アルミニウム板を40°Cに保った2重量%の水酸化ナトリウム溶液に1分間浸漬し、エッチング処理を行った。次いで水洗後硫酸・クロム酸混液に約1分間浸漬して純アルミニウム表面を露出させた。これを30°Cに保った20重量%の硫酸中に浸漬し、直流電圧1.5V、電流密度2A/dm²で2分間陽極酸化処理を行い、水洗、乾燥した。かくして処理したアルミニウム板上に、40 下記組成の感光性組成物溶液を2 q/m^2 (乾燥重量)となるように塗布し、乾燥してPS版を得た。

アセトン・ビロガロール樹脂の

ナフトキノン-1,2-ジアジド

(2)-5-スルホン酸エステル

(米国特許第3,635,709号の実施例1

に記載の方法で合成したもの)

..... 5 q

m -ブチルフェノール・ホルム

アルデヒド樹脂(PR-50530:

住友ジュレーズ(株)製)

..... 0.5 q

クレゾールホルムアルデヒド

樹脂 (ヒタノール #3110:

日立化成工業 (株) 製) 4g
メチルエチルケトン 50g
シクロヘキサノン 40g

このようにして得られたポジ型PS版を透明陽画フィルムを通して3kwのメタルハライドランプを用いて60秒間露光した。これを第1図に示す自動現像機を用いて現像処理を行なった。

現像液槽3には珪酸カリウム ($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比=1.24) 3.0重量%水溶液からなる現像液を20l仕込んだ。現像補充原液槽10には珪酸カリウム ($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比=1.24) 39重量%水溶液からなる現像補充原液を30l仕込んだ。水洗水槽6には10lの水を仕込み、さらに循環使用する水洗水に新しい水をPS版処理面積検出信号7によりPS版1㎡処理する毎に55cc補充した。現像液疲労検出信号9によりポンプ8a、8bが作動し、水洗水槽6より水を5、現像補充原液槽10より現像補充原液1の割合でPS版1㎡処理毎の補充量に換算して約55ccの量が現像液槽3に現像補充液として補充された。リンス液槽12にはリン酸二水素ナトリウム10重量部、ジポリエチレンオキシド ポリスチルルエーテルスルホコハク酸ナトリウム3重量部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1重量部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム3重量部およびシリコン消泡剤TSA-731 (東芝シリコン製) 0.9重量部を含む水溶液を10l仕込み、水洗部と同様にPS版1㎡当り60ccの新しいリンス液を補充した。オーバーフロー液13は廃液として回収した。

以上のようにして1m×1mサイズのPS版を1700枚処理してもなお良好な印刷原版が得られた。また、従来の現像補充原液の希釈水に新鮮水を用いたのと同様の印刷原版が得られた。又従来、水洗槽からの廃液量は約90lであったのに対し、本発明では10lと少量の廃液量であった。

比較例1

実施例1で用いたPS版、現像液、現像補充原液、リンス液および5l/分の流水で水洗する実施例1にかわる水洗部をもった自動現像機を用いて露光済みのPS版をPS版1枚当りの処理時間を50秒として1700枚処理した。良好な印刷原版が得られたが、水洗水槽からの廃液量は約7000lであり、非常に多くの廃液を回収する必要があった。

比較例2

実施例1で用いたPS版、現像液、現像補充原液、リンス液および現像部を使用し、現像補充原液希釈用の水としては、新鮮水を使用し水洗部には水を10l仕込み循環水洗しさらにリンス部にはリンス液を10l仕込みリンス液を循環して処理する自動現像機を用いて露光済みのPS版を処理したところ、PS版の処理枚数の増加とともに水洗水のpHが上昇し、PS版を400枚処理したところでは、汚れが発生する印刷原版しか得られなかった。水洗水槽からの廃液量は10lであった。

	処理枚数	水洗廃液量	印刷性能
実施例1	1700枚	10ℓ	良好
比較例1	1700枚	7000ℓ	良好
比較例2	400枚	10ℓ	汚れ発生

このように、本発明の方法によれば、流水で水洗を行なった場合と同様のリンス液の寿命が得られた。流水による水洗の場合は、pHが基準をオーバーし回収が必要であり、更に前述のように大量の水を必要としコスト高となる欠点がある。

〔発明の効果〕

以上詳細に述べたように、本発明の方法により、有害物質を含む水洗水を流出させることなく、公害発生を極力抑えることができた。また大量の水洗水を使用する必要がなく、排水処理量を低減でき、処理コストを低減することが可能となった。

更に、リンス液およびガム液の劣化を防ぎ、長寿命化を達成し、それにより長期間安定した処理を行なうことができるようになった。このため、PS版の印刷時に発生する汚れや画線部のインキ着肉不良等の不都合を防止することができた。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の方法を実施するための自動現像機の1例を示す概略断面図である。

1……PS版、2……搬送ローラー、3……現像液槽、4……水洗水噴射装置、5……循環ポンプ、6……水洗水槽、7……PS版処理面積検出信号、8……ポンプ、9……現像液疲労検出信号、10……現像補充原液槽、11……リンス (ガム) 液噴射装置、12……リンス (ガム) 液槽、13……リンス (ガム) 液オーバーフロー液。

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成9年（1997）11月5日

【公告番号】特公平7-13740

【公告日】平成7年（1995）2月15日

【年通号数】特許公報7-344

【出願番号】特願昭61-314595

【特許番号】2120738

【国際特許分類第6版】

G03F 7/30 501 7055-2H

G03D 3/06 Z 9022-2H

【手続補正書】

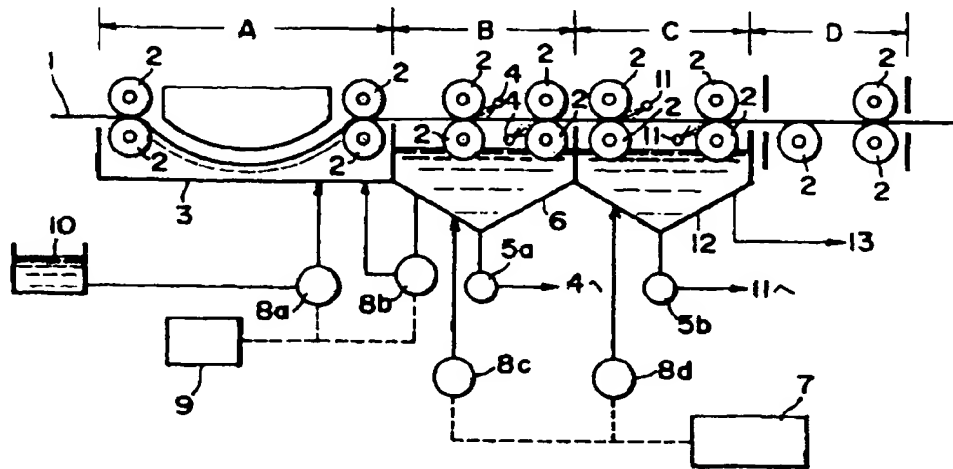
1 「特許請求の範囲」の項を「1 画像露光された感光性平版印刷版を、現像補充液補充装置が接続された自動現像機を用いて、繰り返し使用される現像液で現像し、繰り返し循環使用され、該感光性平版印刷版より溶出する合成樹脂を含有する水洗水で水洗し、次いでリンス又は不感脂化処理する処理方法において、該感光性平版印刷版の処理量に応じて該水洗水を補充し、該水洗水の少なくとも一部を、該現像液の疲労に応じて、現像補充液に対して予め設定された比率で、現像補充液の希釈水として用い、且つ該現像補充液は自動的に補充されることを特徴とする自動現像機の現像補充液補充方法。」と補正する。

2 第3欄50行～第4欄14行「本発明の上記目的は……特徴としている。」を「本発明の上記目的は、画像露光された感光性平版印刷版を、現像補充液補充装置が接続された自動現像機を用いて、繰り返し使用される現

像液で現像し、繰り返し循環使用され、該感光性平版印刷版より溶出する合成樹脂を含有する水洗水で水洗し、次いでリンス又は不感脂化処理する処理方法において、該感光性平版印刷版の処理量に応じて該水洗水を補充し、該水洗水の少なくとも一部を、該現像液の疲労に応じて、現像補充液に対して予め設定された比率で、現像補充液の希釈水として用い、且つ該現像補充液は自動的に補充されることにより達成される。

本発明の好ましい実施態様は、現像後に行う連続的に水洗水を循環して使用する水洗工程に、前記PS版の処理量に応じて新たに水を補充し、かつその際にオーバーフローにより流出する感光性平版印刷版より溶出する合成樹脂を含有する水洗水の少なくとも一部を、現像液の疲労に応じて補充される現像補充液の希釈水として用いることを特徴としている。」と補正する。

【第1図】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭55-25027 (J P, A)
 特開 昭59-121047 (J P, A)
 特開 昭61-175641 (J P, A)
 特開 昭61-248051 (J P, A)